

10/670. 72X 10.08.93

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

002250228

WPI Acc No: 1979-49427B/197927

**Electrophotographic element prodn. by deposition of amorphous silicon -  
in glow discharge chamber avoids hazards and gives effective prod.**

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Inventor: HIRAI Y; KOMATSU T; NAKAGAWA K; FUKUDA T; MISUMI T

Number of Countries: 006 Number of Patents: 027

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week	
DE 2855718	A	19790628				197927	B
GB 2013725	A	19790815				197933	
JP 54086341	A	19790709				197933	
JP 54099441	A	19790806				197937	
FR 2412874	A	19790824				197940	
US 4265991	A	19810505				198121	
FR 2487535	A	19820129				198209	
GB 2100759	A	19830106				198301	
GB 2102028	A	19830126				198304	
GB 2013725	B	19830223				198308	
JP 58028752	A	19830219				198313	
JP 58028753	A	19830219				198313	
JP 58032009	A	19830224				198314	
GB 2100759	B	19830608				198323	
GB 2102028	B	19830608				198323	
CA 1166505	A	19840501				198422	
US 4451547	A	19840529				198424	
US 4507375	A	19850326				198515	
JP 85035059	B	19850812				198536	
US 4552824	A	19851112				198548	
JP 86061101	B	19861224				198703	
DE 2855718	C	19900215				199007	
US 5576060	A	19961119	US 78971114	A	19781219	199701	
			US 88214045	A	19880630		
			US 90449842	A	19900110		
			US 91695428	A	19910503		
			US 91782098	A	19911024		
			US 91795249	A	19911118		
			US 94351561	A	19941207		
			US 95448123	A	19950523		
			US 95487561	A	19950607		
US 5585149	A	19961217	US 78971114	A	19781219	199705	
			US 80214045	A	19801208		
			US 82449842	A	19821215		
			US 85695428	A	19850128		
			US 85782098	A	19850930		
			US 91795249	A	19911118		
			US 94351561	A	19941207		
			US 95448123	A	19950523		
US 5640663	A	19970617	US 78971114	A	19781219	199730	
			US 88214045	A	19880630		
			US 90449842	A	19900110		
			US 91695428	A	19910503		
			US 91782098	A	19911024		
			US 91795249	A	19911118		
			US 94351561	A	19941207		
			US 95448123	A	19950523		

US 5658703	A	19970819	US 95487560	A	19950607	
			US 78971114	A	19781219	199739
			US 80214045	A	19801208	
			US 82449842	A	19821215	
			US 85695428	A	19850128	
			US 85782098	A	19850930	
			US 91795249	A	19911118	
			US 94351561	A	19941207	
			US 95448123	A	19950523	
			US 95483154	A	19950607	
US 5756250	A	19980526	US 78971114	A	19781219	199828
			US 80214045	A	19801208	
			US 82449842	A	19821215	
			US 85695428	A	19850128	
			US 85782098	A	19850930	
			US 91795249	A	19911118	
			US 94351561	A	19941207	
			US 95448123	A	19950523	
			US 95484910	A	19950607	

Priority Applications (No Type Date): JP 785958 A 19780123; JP 77154629 A 19771222

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
US 5576060	A		23	C23C-016/00	Div ex application US 78971114 Div ex application US 88214045 Cont of application US 90449842 Div ex application US 91695428 Cont of application US 91782098 Cont of application US 91795249 Cont of application US 94351561 Div ex application US 95448123 Div ex patent US 4265991 Cont of patent US 5257316
US 5585149	A		21	B05D-003/06	Div ex application US 78971114 Div ex application US 88214045 Cont of application US 90449842 Div ex application US 91695428 Cont of application US 91782098 Cont of application US 91795249 Cont of application US 94351561 Div ex patent US 4265991 Div ex patent US 4451547 Div ex patent US 4552824
US 5640663	A		22	G03G-021/00	Div ex application US 78971114 Div ex application US 88214045 Cont of application US 90449842 Div ex application US 91695428 Cont of application US 91782098 Cont of application US 91795249 Cont of application US 94351561 Div ex application US 95448123 Div ex patent US 4265991 Cont of patent US 5257316 Div ex patent US 5585149
US 5658703	A		21	G03G-005/085	Div ex application US 78971114 Div ex application US 88214045 Cont of application US 90449842 Div ex application US 91695428 Cont of application US 91782098

US 5756250      A

G03G-013/22

Cont of application US 91795249  
Cont of application US 94351561  
Div ex application US 95448123  
Div ex patent US 4265991  
Div ex patent US 4451547  
Div ex patent US 4552824  
Div ex patent US 5585149  
Div ex application US 78971114  
Div ex application US 80214045  
Cont of application US 82449842  
Div ex application US 85695428  
Cont of application US 85782098  
Cont of application US 91795249  
Cont of application US 94351561  
Div ex application US 95448123  
Div ex patent US 4265991  
Div ex patent US 4451547  
Div ex patent US 4552824  
Div ex patent US 5585149

Abstract (Basic): DE 2855718 A

Prodn. of a light-sensitive element for electrophotography is effected by heating a substrate to 50-350 degrees C in an evacuated chamber contg. Si and/or a Si cpd., then introducing a gaseous H cpd., ionising the gas by an electric discharge and depositing a photoconductive amorphous Si film of a certain thickness on the substrate at a rate of 0.05-10 nm/s, whilst the temp. of the substrate is increased from the initial temp.

Under suitable conditions, an a-Si film fit for electro-photographic purposes can be produced. The material is not harmful to man or other organisms, does not cause environmental pollution and is resistant to moisture and heat. It has constant electrophotographic properties in any environment, has high resistance to fatigue and corona discharge and gives high quality, contrasty, sharp images with high resolution. It has high sensitivity over almost the entire visible light range and a rapid response. It is resistant to abrasion and solvents and cleans well.

Abstract (Equivalent): US 5658703 A

An image-forming member for electrophotography comprising: a substrate for electrophotography and a photoconductive layer comprising amorphous silicon formed on the substrate, where the photoconductive layer contains 10 to 40 atomic percent of hydrogen atoms and an impurity for controlling conductivity type which is selected based on positive or negative polarity of an electrostatic image to be formed, and where the content of the impurity is varied in the layer thickness direction.

Dwg. 0/5

US 5640663 A

In an apparatus for electrophotography which is capable of charging in the dark an image-forming member for electrophotography, irradiating the charged image-forming member with a light to form an electrostatic image, developing a surface of the light-irradiated image-forming member to form a toner image, transferring the toner image formed on the surface of the image-forming member and cleaning the surface of the image-forming member after transferring the toner image, the improvement which comprises:

(a) an image-forming member for electrophotography comprising a substrate for electrophotography and a photoconductive layer formed on the substrate comprising amorphous silicon containing 10 to 40 atomic percent of hydrogen atoms and having photoconductivity; and

(b) a blade which is provided at a position suitable for cleaning a toner on the surface of the image-forming member.

Dwg. 6/6

US 5585149 A

Chemical vapor deposition, wherein a photoconductive layer of amorphous silicon and containing 10 to 40 atomic percent hydrogen to provide a dark resistance and an SN ratio suitable for use as an image-forming member for electrophotography is formed on a cylindrical substrate in a deposition chamber, comprises: (a) supplying a deposition gas including a silane gas of a higher order than monosilane to a region adjacent a deposition surface of the substrate; (b) applying an excitation energy to the deposition gas for depositing amorphous hydrogenated silicon on the deposition surface at a deposition rate of 0.5 to 100 Angstrom /sec for a period of time sufficient to form the photoconductive layer while simultaneously rotating the substrate; (c) changing the substrate temperature during the deposition of the photoconductive layer in order to obtain desired electrical and optical properties of the layer; (d) maintaining an internal pressure of the deposition chamber at a reduced pressure of 0.075 to 3 Torr during the deposition process; and (e) after the photoconductive layer is formed, maintaining the photoconductive layer under the reduced pressure in the deposition chamber until the temperature of the substrate drops below the photoconductive layer forming temperature.

Dwg. 5/5

US 5576060 A

Prodn. of an amorphous silicon film comprising not more than 40 atomic % of hydrogen atoms and an impurity for controlling conductivity, comprising: introducing a gas contg. silicon atoms and a gas contg. the impurity for controlling conductivity into a film-forming space, where the concentration of the gas contg. the impurity is controlled during film formation to vary the content of the impurity in the thickness direction of the amorphous silicon film.

⑬日本国特許庁(UP)

⑭特許出願公開

⑯公開特許公報(A)

昭54-86341

①Int. Cl.<sup>2</sup>

識別記号

②日本分類

庁内整理番号

③公開 昭和54年(1979)7月9日

G 03 G 5/08

103 K 111

7381-2H

G 03 G 5/02

103 K 11

7381-2H

発明の数 1

H 01 L 31/08

99(5) J 42

6655-5F

審査請求 未請求

(全 22 頁)

⑧電子写真感光体

15

①特 願 昭52-154629

②出 願 昭52(1977)12月22日

③発 明 者 平井裕

東京都新宿区西落合3-12-21

同 小松利行

川崎市高津区久地645

同 中川克巳

東京都大田区田園調布2-49-1

④発 明 者 三角輝男

取手市大字取手甲65 キヤノン

株式会社内

同 福田忠治

川崎市幸区鹿島田1080の1

⑤出 願 人 キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番

2号

⑥代 理 人 弁理士 丸島儀一

明 願 書

範囲第1項乃至 第3項の電子写

真感光体。

1. 発明の名称

電子写真感光体

(5) 周期律表第Ⅲ族Aの元素のドーピング量が

$10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ atomic\%}$ である特許請求の範囲第4項の

電子写真感光体。

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体と光導電層とを有する電子写真感光体に於いて、光導電層を主にアモルファスシリコンで形成した事を特徴とする電子写真感光体。

(2) 光導電層中にHがドーピングされている特許請求の範囲第1項の電子写真感光体。

(3) Hのドーピング量が10～40アトミック%である特許請求の範囲第2項の電子写真感光体。

(4) 光導電層中に不純物として周期律表第Ⅲ族

(6) 光導電層中に不純物として周期律表第Ⅴ族Aの元素がドーピングされている特許請求の範囲第1項乃至第3項の電子写真感光体。

(7) 周期律表第Ⅴ族Aの元素のドーピング量が $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{ atomic\%}$ である特許請求の範囲第6項の電子写真感光体。

(8) 表面被覆層を更に有する特許請求の範囲第1項乃至第7項の電子写真感光体。

(9) 反射防止層を光導電層上に有する特許請求の範囲第1項乃至第7項の電子写真感光体。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、電子写真感光体に関する。

従来、電子写真感光体の光導電層を構成する光導電材料としては、Se, CdS, ZnO 等の無機光導電材料やポリ-N-ビニルカルbazーン(PVK), トリニトロフルオレノン(TNF)等の有機光導電材料(OPC)が一般的に使用されている。

而乍ら、これ等の光導電材料を使用する電子写真感光体に於いては、未だ諸々の解決され得る可き点があつて、ある程度の条件緩和をして、個々の状況に応じて各々適当な電子写真感光体が使用されているのが実情である。

例えば、Seを光導電層形成材料とする電子写真感光体は、Se単独では、その分光感度領域が狭いのでTeやAsを添加して分光感度領

域、光導電層表面は直に擦除される為に、その一部が削り取られて、現像剤中に混入したり、複写機内に飛散したり、複写画像中に混入したりして、人体に接触する原因を与える結果を生む。

又、Se系光導電層は、その表面がコロナ放電に、連続的に多数回繰返し晒されると、層の表面付近が結晶化又は酸化を起して光導電層の電気的特性の劣化を招く場合が少なくない。或いは又、光導電層表面が露呈していると、静電帯電の可視化(現像)に因し、液体現像剤を使用する場合、その溶剤と接触する為に耐溶剤性(耐液現性)に優れていることが要求されるが、この点に於いて、Se系光導電層は必ずしも満足しているとは断言し難い。

域を拡げることが計られている。

而乍ら、この様な、TeやAsを含むSe系光導電層を有する電子写真感光体は、確かに分光感度領域は改良されるが、光疲勞が大きくなる為に、同一原稿を連続的に繰返しコピーすると複写画像の画像濃度の低下やバックグラウンドの汚れ(カブリ)を生じたり、又、引続き他の原稿をコピーすると前の原稿の画像が残像として複写される(ゴースト現像)等の欠点を有している。

而も、Se, 殊にAs, Teは人体に対して極めて有害な物質であるので、製造時に於いて、人体への接触がない様な製造装置を使用する工夫が必要であつて、装置への資本投下が著しく大きい。更には、製造後に於いても、光導電層が露呈していると、クリーニング等の処理を受ける

の表面を、所謂保護層や電気絶縁層等と称される表面被覆層で覆うことが提案されている。

而乍ら、これ等の改良に關しても、光導電層と表面被覆層との接着性、電気的接触性及び表面被覆層に要求される電気的特性や表面性の点に於いて充分なる解決が成されるとは云い難いのが現情である。

又、別には、Se系光導電層は、通常の場合真空蒸着によって形成されるので、その為の装置への著しい資本投下を必要とし且つ所望の光導電特性を有する光導電層を再現性良く得る為には、蒸着温度、蒸着基板温度、真空度、蒸着速度、冷却速度等の各種の製造パラメーターを厳密に調整する必要がある。更に、表面被覆層は、光導電層表面に、フィルム状のものを接着



殆んどないが、ZnO バインダー系光導電層は光感度が低く、分光感度領域が狭<sup>い</sup>く、光疲勞が著しい、光応答性が遅い等の欠点を有している。

又、最近注目されている PVK や TNF 等の有機光導電材料を使用する電子写真感光体に於いては、表面が導電処理されたポリエチレンテレフタレート等の適当な支持体上に PVK や TNF 等の有機光導電材料の塗膜を形成するだけで光導電層を形成出来るという製造上に於ける利点及び<sup>視</sup>可視性に長けた電子写真感光体が製造出来るという利点を有するものであるが、他方に於いて、耐湿性、耐コロナイオン性、クリーニング性に欠け、又、光感度が低い、分光感度領域が狭く且つ短波長側に片寄っている等の欠点を有し、僅限定された範囲でしか用途に供されていない。然も、これ等の有機光導電材料の中には発光性

11

常時安定していて、殆んど使用環境に限定を受けない全環境型であり、耐光疲勞、耐コロナイオン性に著しく長け、繰返し使用に際しても劣化現象を起さない電子写真感光体を提供することを主たる目的とする。

本発明の他の目的は、感度が高く、ハーフトーンが鮮明に出て且つ解像度の高い、高品質画像を得る事が容易に出来る電子写真感光体を提供することである。

本発明のもう一つの目的は、光感度が高く且つ分光感度領域が略々全可視光域を覆っていて広範囲であって光応答性も速く、且つ耐摩耗性、クリーニング性、耐溶剤性に優れた電子写真感光体を提供することでもある。

本発明の所期の目的は光導電層を主にアモル

物質の膜であるものもある等、人体に対して全く無害であるという保証がなされていない。

この様に、電子写真感光体の光導電層形成材料として従来から指摘されている光導電材料を使用した電子写真感光体は、利点と欠点を併せ持つ為に、ある程度、製造条件及び使用条件を緩和して、各々の用途に合う適当な電子写真感光体を各々に提供して実用に供しているのが現状である。

本発明は、上記の諸点に鑑み成されたもので製造時に於いては、装置のクローズドシステム化が容易に出来るので、人体に対する悪影響を避け得ることが出来、又、一端製造されたものは使用上に於き、人体ばかりかその他の生物、更には自然環境に対して影響がなく無公害であって、耐熱性、耐湿性に優れ、電子写真特性が

12

成することによって達成される。

a-Si 膜は、開発初期のころは、その製造法や製造条件によって、その構造が左右される為に種々の電気的特性・光学的特性を示し、再現性の点に大きな問題を抱えていた。例えば、初期に於いて、真空蒸着法やスパッタリング法で形成された a-Si 膜は、ボイド等の欠陥を多量に含んでいて、その為に電気的性質も光学的性质も大きく影響を受け、基礎物性の研究材料としてもそれ程注目されてはいず、応用の為の研究開発もなされなかった。而乍ら、アモルファスでは p, n 制御が不可能とされていたのが、a-Si に於いて、1976 年初頭にアモルファスとしては初めて p-n 接合が実現し得るという報告 (Applied Physics Letter; Vol 28, No 2, 15 January 1976) が発表されて以来、大きな関



抵抗は  $10^8 \sim 10^9 \Omega \cdot \text{cm}$  程度が要求される。

心が集められ、以後上記の不純物のドーピングによってp-n接合が られることに加えて結晶性シリコン(c-Siと略記する)では非常に弱いメセセンスが、-Siでは高効率で観測されるという点から、主として太陽電池への応用に研究開発力が注がれて来ている。

この様に、これ迄に報告されている、-Si膜は、太陽電池用として開発されたものであるので、その電気的特性・光学的特性の点に於いて、電子写真感光体の光導電層としては使用し得ないのが実情である。即ち、太陽電池は、太陽エネルギーを電流の形に変換して取り出すので、S/N比が良く、効率良く電流を取り出すには、-Si膜の抵抗は小さくしなければならないが、余り抵抗が小さ過ぎると光感度が低下し、S/N比が悪くなるので、その特性の一つとしての抵

13

光抵抗も同程度の値を示すことが示されているが、この点に於いても、従来の-Si膜は電子写真感光体の光導電層とは成り得なかった、更に、電子写真感光体の光導電層として要求される上記以外の他の要件、例えば、静電的特性、耐コロナイオン性、耐腐蝕性、耐光衰減性、耐湿性、耐熱性、耐摩耗性、クリーニング性等の点に於いては、従来全く未知数であった。

本発明は、-Siに就て電子写真感光体の光導電層への応用という観点から総合的に鋭意研究試験を行った結果、-Siでもある特定の-Siであれば、電子写真感光体の光導電層形成材料として充分使用し得るばかりでなく、従来の電子写真感光体の光導電層形成材料と較べても殆んどどの点に於いて極めて優越していることを見出した点に基いている。

而乍ら、この程度の抵抗(暗抵抗:暗所での抵抗)を有する-Si膜は、電子写真感光体の光導電層としては、余りにも抵抗(暗抵抗)が低く過ぎて、現在、知られている電子写真法を適用するのでは全く使用し得ない。

又、電子写真感光体の光導電層形成材料としては、明抵抗(光照射時の抵抗)が暗抵抗に較べて2~4桁程度小さいことが要求されるが、従来、報告されている-Si膜では精々2桁程度であるので、この点に於いても従来の-Si膜では、その特性を充分満足し得る光導電層とは成り得なかった。

又、別には、これ迄の-Si膜に関する報告では、暗抵抗を増大させると光感度が低下し、例えば、暗抵抗が $\approx 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$ での-Si膜では

16

本発明の電子写真感光体の最も代表的な構成例が第1図及び第2図に示される。第1図に示される電子写真感光体1は、支持体2、主に-Siから成る光導電層3から構成され、光導電層3は像形成面となる自由表面4を有している。

支持体2としては、導電性でも電気絶縁性であっても良い。導電性支持体としては、例えば、ステンレス、Al, Cr, Mo, Au, Ir, Nb, Ta, V, Ti, Pt, Pd等の金属又はこれらの合金が挙げられる。電気絶縁性支持体としては、ポリエステル、ポリエチレン、ポリカーボネート、セルローストリアセテート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリアミド等の合成樹脂のフィルム又はシート、ガラス、セラミック、紙等が適 用される。これ等の電気絶縁性支持体は、好適

には少なくともその一方の表面を導電処理されるのが望ましい。

例えば、ガラスであれば、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 等でその表面が導電処理され、或いはポリエステルフィルム等の合成樹脂フィルムであれば、 $\text{Al}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Pb}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Au}$ 等の金属で真空蒸着処理し、又は前記金属でラミネート処理して、その表面が導電処理される。支持体の形状としては、円筒状、ベルト状、板状等、任意の形状とし得、所望によって、その形状は決定されるが、連続高速複写の場合には、無端ベルト状又は円筒状とするのが望ましい。支持体の厚さは、所望通りの電子写真感光体が形成される様に適宜決定されるが、電子写真感光体として可塑性が要求される場合には、支持体としての機能<sup>19</sup>が充分発揮される範囲内であれば、可能な限り薄くされ

リング法とを同一系内で併用して、 $\alpha$ -Si層を形成するのは極めて有効な方法であって効果的である。

$\alpha$ -Si系光導電層3は、その暗抵抗が、電子写真感光体の光導電層に要求される値を満足す可く、例えば、Hをドーピングして制御される。

$\alpha$ -Si系光導電層3へのHのドーピングは、光導電層3を形成する際、装置案内に $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 等の化合物<sup>又は $\text{H}_2$</sup> の形で導入した後熱分解、グロー放電分解等の方法によって、それ等の化合物<sup>又は $\text{H}_2$</sup> を分解して、 $\alpha$ -Si層中に、層の成長に併せてドーピングしても良いし、又、イオンインプランテーション法でドーピングしても良い。

本発明者等の知見によれば、 $\alpha$ -Si系光導電層3中へのHのドーピング量は、形成された $\alpha$ -Si層が電子写真感光体の光導電層として適用され

る。而乍ら、この様な場合、支持体の製造上及び機械的強度等の点から、通常は、 $10\mu$ 以上とされる。

$\alpha$ -Si系光導電層3は、支持体2上に、グロー放電法、スパッタリング法、イオンインプランテーション法等によって形成される。これらの製造法は、製造条件、設備費本投資の負担程度、製造規模、製造される電子写真感光体に所望される電子写真特性等の要因によって適宜選択されて採用されるが、所望する電子写真特性を有する電子写真感光体を製造する為の制御が比較的容易である、特性を制御する為 $\alpha$ -Si層中に不純物を導入するのに、置換型でⅢ族又はⅤ族の不純物を導入することが出来る等の利点からグロー放電法が好適に採用される。更に、本発明に於いては、グロー放電法とスパッタ

得るか否かを左右する大きな要因の一つであって極めて重要であることが判明している。

本発明に於いて、形成される $\alpha$ -Si層が電子写真感光体の光導電層として充分適用させ得る為には、 $\alpha$ -Si層中にドーピングされるHの量は通常の場合10～40 atomic % 好適には15～30 atomic % とされるのが望ましい。 $\alpha$ -Si層中へのHのドーピング量が上記の数値範囲に限定される理由の理論的裏付けは今の処、明確にされておらず推論の域を出ない。而乍ら、数多くの実験結果から、上記数値範囲外のHのドーピング量では、例えば、電子写真感光体の光導電層としては暗抵抗が低く過ぎる、光感度が極めて低い又は場合によっては、光感度が殆んど認められない、光照射によるキャリアーの増加が

の数値範囲内にあるのが必要条件であることが裏付けられている。 $\alpha$ -Si 層中に H をドーピングするには、例えば、グロー放電法によって、 $\alpha$ -Si 層を形成する場合には、 $\alpha$ -Si を形成する出発物質が  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  等の水素化物を使用するので、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  等の水素化物が分解して  $\alpha$ -Si 層が形成される際、H は自動的に層中にドーピングされるが、H の層中へのドーピングを一層効率的に行なうには、 $\alpha$ -Si 層を形成する際に、グロー放電を行なう系内に  $\text{H}_2$  ガスを導入してやれば良い。

スパッタリング法による場合には Ar 等の不活性ガス又はこれ等のガスをベースとした混合ガス雰囲気中で Si をターゲットとしてスパッタリングを行なう際に  $\text{H}_2$  ガスを導入してやるか又は  $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$  等の水素化硅素ガス、或いは、  
23

度、不純物の種類やそのドーピング量等の製造条件の如何によっても P 型か又は稍々真性型 (i 型) が出来る程度であり、而も P 型を形成するにも基板温度の制御を厳密に行なう必要があるというのに較べて遙かに簡便であり好都合である。

$\alpha$ -Si 層中にドーピングされる不純物としては、 $\alpha$ -Si 層を P 型にするには、周期律表第 III 族 A の元素、例えば、B、Al、Ga、In、Tl 等が好適なものとして挙げられ、n 型にする場合には、周期律表第 V 族 A の元素、例えば、N、P、As、Sb、Bi 等が好適なものとして挙げられる。これ等の不純物は、 $\alpha$ -Si 層中に含有される量が ppm オーダーであるので、光導電層を構成する主物質程その公害性に注意を払う必要はないが、出来る限り公害性のないものを使用

不純物のドーピングも兼って  $\text{B}_2\text{H}_6$ 、 $\text{PH}_3$  等のガスを導入してやれば良い。

$\alpha$ -Si 層中にドーピングする H の量を制御するには、蒸着基板温度又は  $\lambda$  及び H をドーピングする為に使用される出発物質の設置系内へ導入する量を制御してやれば良い。更には、 $\alpha$ -Si 層を形成した後、該層を活性化した水素雰囲気中に晒しても良い。又、この時  $\alpha$ -Si 層を結晶化温度以下で加熱するのも一つの方法である。

$\alpha$ -Si 層は、先にも触れた様に、製造時の不純物のドーピングによって真性にし得、又その伝導型を制御することが出来るので、電子写真感光体に静電像を形成する際の帯電の偏性を (1) 任意に選択し得るといふ利点を有する。

この利点は、従来の、例えば、Se 系光導電層であると、層を形成する際の、例えば、基板温  
24

するのが好ましい。この様な観点からすれば、形成される  $\alpha$ -Si 系光導電層の電気的・光学的特性を加味して、例えば、B、As、P、Sb 等が最適である。

$\alpha$ -Si 層中にドーピングされる不純物の量は、所望される電気的・光学的特性に応じて適宜決定されるが、周期律表第 III 族 A の不純物の場合には、通常  $10^{-6} \sim 10^{-3}$  atomic %, 好適には  $10^{-5} \sim 10^{-4}$  atomic %, 周期律表第 V 族 A の不純物の場合には、通常  $10^{-6} \sim 10^{-3}$  atomic %, 好適には  $10^{-5} \sim 10^{-2}$  atomic % とされるのが望ましい。

これ等不純物の  $\alpha$ -Si 層中へのドーピング方法は、 $\alpha$ -Si 層を形成する際に採用される製造法によって各々異なるのであって、具体的に、以降の説明又は実施例に於いて詳述される。

第 1 図に示される電子写真感光体の如き、 $\alpha$ -Si

系光導電層3が自由表面4を有し、該自由表面4に、静電像形成のための帯電処理が施される電子写真感光体に於いては、 $\alpha$ -Si系光導電層3と支持体2との間に、静電像形成の際の帯電処理時に支持体2側からのキャリアの注入を阻止する働きのある障壁層を設けるのが一層好ましいものである。この様な働きのある障壁層を形成する材料としては、選択される支持体の種類及び形成される $\alpha$ -Si系光導電層の電気的特性に応じて適宜選択されて適当なものが使用される。その様な障壁層形成材料としては、例えば、Au, Ir, Pt, Rh, Pd, Mo等であり、支持体としては、例えば、障壁層形成材料がAuの場合には、Al等が好適なものとして挙げられる。

$\alpha$ -Si系光導電層の層厚としては、所望される電子写真特性及び使用条件、例えば、可塑性

、機械的特性、例えば、ある程度以上の抵抗を有すること、液体现像法を採用する場合には、耐溶剤性に優れていること、更には反射防止層を形成する条件内で、既に形成されている $\alpha$ -Si系光導電層の特性を低下させない事等の条件が要求される。

更に又、反射防止を効果的にするには、簡単な光学的計算から分かる様に反射防止層形成材料を、その屈折率が、 $\alpha$ -Si層の屈折率と空気との屈折率との間に在る様に選択すると良い。又、その層厚は $\lambda/4n$ 又は、その整数倍とすると良いが、反射防止層自体の光吸収を考えると $\lambda/4n$ とするのが最適である。

(但し、 $n$ は $\alpha$ -Si層の屈折率、 $\lambda$ は露光光の波長である。)

が要求されるか否か等に応じて適宜決定されるものであるが、通常の場合5~80 $\mu$ 、好適には10~70 $\mu$ 、最適には10~50 $\mu$ とされるのが望ましい。

第1図に示す如き、 $\alpha$ -Si系光導電層表面が露呈している層構成の電子写真感光体に於いては、 $\alpha$ -Si膜の屈折率が約3.35と比較的大きいので、従来の光導電層と較べて、露光の際、光導電層表面で光反射が起り易く、従って、光導電層に吸収される光量の割合が低下し、光損失率が大きくなる。この光損失<sup>率</sup>を出来る限り減少させるには、 $\alpha$ -Si系光導電層上に反射防止層を設けると良い。

反射防止層の形成材料としては、 $\alpha$ -Si系光導電層に悪影響を与えないこと及び反射防止特性に優れているという条件の他に、更に電子写

層の層厚は、露光光の波長が略々可視光の波長域にあるものとして、25~60 $\mu$ とされるのが好適である。

本発明に於いて、反射防止層形成材料として有効に使用されるものとしては、例えば、 $MgF_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $TiO_2$ 、 $ZnS$ 、 $CaO_2$ 、 $CaF_2$ 、 $SiO_2$ 、 $SiO$ 、 $Ta_2O_5$ 、 $AlF_3 \cdot 3H_2O$ 等の無機化合物や無機化合物、或いはポリ塩化ビニル、ポリアミド樹脂、ポリイミド樹脂、弗化ビニリデン、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、酢酸セルロース等の有機化合物が挙げられる。

第1図に示される電子写真感光体1は、 $\alpha$ -Si系光導電層3が自由表面4を有する構成のものであるが、 $\alpha$ -Si系光導電層3表面上には従来のある種の電子写真感光体の様に、保護層や電

その様な表面被覆層を有する電子写真感光体が第2図に示される。

第2図に示される電子写真感光体5は、 $\alpha$ -Si系光導電層<sup>5</sup>上に表面被覆層8を有する点以外は、構成上に於いて、第1図に示される電子写真感光体1と本質的に異なるものではないが、表面被覆層8に要求される特性は、適用する電子写真プロセスによって各々異なる。即ち、例えば、特公昭42-23910号公報、同43-24748号公報に記載されている様な電子写真プロセスを適用するのであれば、表面被覆層8は、電気的絶縁性であって、帯電処理を受けた際の静電荷保持能が充分あって、ある程度以上の厚みがあることが要求されるが、例えばカーンソンプロセスの如き電子写真プロセスを適用するのであれば、  
35

ポリブタン、ポリビニルブタール、ポリクレタン等の合成樹脂、ジアセテート、トリアセート等のセルロース誘導体等が挙げられる。これ等の合成樹脂又はセルロース誘導体は、フィルム状とされて $\alpha$ -Si系光導電層上に貼合されても良く、又、<sup>それ等の</sup>塗布液を形成して、 $\alpha$ -Si系光導電層<sup>5</sup>上に塗布し、膜形成しても良い。表面被覆層の層厚は、所望される特性に応じて、又、使用される材質によって適宜決定されるが、通常の場合、0.5~70 $\mu$ 程度とされる。殊に表面被覆層が先述した保護層としての機能が要求される場合には、通常の場合、10 $\mu$ 以下とされ、逆に電気的絶縁層としての機能が要求される場合には、通常の場合10 $\mu$ 以上とされる。而して、この保護層と電気絶縁層とを差別する

が望ましいので表面被覆層8の厚さとしては非常に薄いことが要求される。表面被覆層8は、その所望される電気的特性を満足するのに加えて、 $\alpha$ -Si系光導電層に化学的・物理的に悪影響を与えないこと、 $\alpha$ -Si系光導電層との電気的接触性及び接着性、更には耐湿性、耐摩耗性、クリーニング性等を考慮して形成される。

表面被覆層形成材料として有効に使用されるものとして、その代表的なのは、ポリエチレンテフタレート、ポリカーボネート、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、ポリスチレン、ポリアミド、ポリ四弗化エチレン、ポリ三弗化塩化エチレン、ポリ弗化ビニル、ポリ弗化ビニリデン、六弗化プロピレン-四弗化エチレンコポリマー、三弗化エチレン-弗化ビニリデンコポリマー、  
32

プロセス、電子写真感光体の構造によって、変動するもので、先の10 $\mu$ という値は絶対的なものではない。

又、この表面被覆層は、先に述べた如き反射防止層としての<sup>役</sup>機能も荷わせれば、その機能が一層拡大されて効果的となる。

次に本発明の電子写真感光体を、グロー放電法及びスパッタリング法によって製造する場合に就て説明する。

第3図は、グロー放電法によって、本発明の電子写真感光体を製造する為のグロー放電蒸着装置の模式的説明図である。

10はグロー放電蒸着槽であって、内部には、 $\alpha$ -Si系光導電層を形成する為の基板11が固定部材12に固定されており、基板11の下部

が設置されている。蒸着槽10の上部には、高  
 キヤパン  
 周波電源14と接続されている。~~←→~~タン  
 スタイプ電極15が巻かれており、前記高周波  
 電源14がONされると前記電極15に高周波が  
 印加されて、蒸着槽10内にグロー放電が生じ  
 される様になっている。

蒸着槽10の上部には、ガス導入管が接続  
 されており、ガスポンペ16, 17, 18より各々  
 のポンペ内のガスが必要時に蒸着槽10内に導  
 入される様になっている。19, 20, 21は各々  
 フローメータであってガスの流量を検知する為  
 のメータであり、又、22, 23, 24はニードル  
 バルブ、25, 26, 27は流量調節バルブ、28は  
 補助バルブである。

又、蒸着槽10の下部はメインバルブ29  
 を介して排気装置(図示されていない)に接続  
 33

る。基板~~11~~を固定部材12に固定したら、メ  
 インバルブ29を全開して蒸着槽10内の空気を  
 排気して、真空度 $\approx 10^{-3}$  <sup>torr</sup> ~~atm~~ 程度にする。  
 蒸着槽10内が所定の真空度に達した後、ヒ-  
 ター13を点火して基板~~11~~を加熱し所定温度  
 に達したら、その温度に保つ。

次に補助バルブ28を全開し、続いてガスポ  
 ンペ16のニードルバルブ22及びガスポンペ  
 17のニードルバルブ23を全開する。ガスポ  
 ンペ16はArガス用であり、ガスポンペ17は  
 a-Siを形成する為の原料用であって、例えば、  
 SiH<sub>4</sub>、Si<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、Si<sub>3</sub>H<sub>8</sub>。又は、それ等の混合物  
 等が貯蔵されている。又、ポンペ18は必要に  
 応じてa-Si系光導電層中に導入する不純物を  
 生成する為の原料用であって、PH<sub>3</sub>、P<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、  
 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>等が貯蔵されている。

されている。34は、蒸着槽10内の真空を破  
 る為のバルブである。

第3図のグロー放電装置を使用して、基板11  
 上に所望特性のa-Si系光導電層を形成するに  
 は、先ず、所定の清浄化処理を施した基板10  
 を清浄化面を上面にして固定部材12に固定す  
 る。

基板~~11~~の表面を清浄化するには、通常、実  
 施されている方法、例えば、アルカリ又は酸等  
 による化学的処理法が採用される。又、ある程  
 度清浄化した後蒸着槽10内に設置し、その上  
 にa-Si系光導電層を形成する前にグロー放電  
 11  
 処理を行っても良い。この場合、基板~~11~~の清  
 浄化処理からa-Si系光導電層形成迄同一系内  
 で行うことが出来るので、清浄化した基板面に  
 汚物や不純物が付着するのを避けることが出来  
 36

その後ガスポンペ16及び17の流量調節バル  
 ブ25, 26を、フローメータ19及び20を見乍  
 ら、徐々に開口し、蒸着槽10内にArガス及び  
 例えば、SiH<sub>4</sub>ガスを導入する。この時Arガスは  
 必ずしも要するものではなく、SiH<sub>4</sub>ガスのみ導  
 入しても良い。ArガスとSiH<sub>4</sub>ガスを導入する場  
 合、その量的割合は、所望に従って決定される  
 が、通常の場合、Arガスに対してSiH<sub>4</sub>ガスが10  
 Vol%以上とされる。又、Arガスの代わりにHeガ  
 スを使用しても良い。

蒸着槽10内に、ポンペ16, 17よりガスが  
 導入された時点に於いて、メインバルブ29を  
 調節して、所定の真空度、通常の場合、a-Si  
 11  
 を形成する為の原料ガス圧で $10^{-2}$  <sup>torr</sup> ~~atm~~ に保  
 つ。次いで、蒸着槽10外に巻かれたキヤパン  
 タンスタイプの電極15に高周波電源14によ

り所定周波数、通常の場合は0.2~30 MHzの高周波を加えてグロー放電を蒸着槽10内に起すと、例えば、SiH<sub>4</sub>ガスが分解して、基板<sup>11</sup>上にSiが蒸着されて $\alpha$ -Si層が形成される。

形成される $\alpha$ -Si系光導電層中に不純物を導入する際には、ポンベ18より不純物生成用のガスを、 $\alpha$ -Si系光導電層形成時に蒸着槽10内に導入してやれば良い。この場合、流量調節バルブ18を適当に調節することにより、ポンベ18よりの蒸着槽10へのガスの導入量を適切に制御することが出来るので、形成される

$\alpha$ -Si系光導電層中に導入される不純物の量を任意に制御することが出来る<sup>出来る</sup>他、更に、 $\alpha$ -Si系光導電層の厚み方向に不純物の量を変化させることも容易に成し得る。

第3図に示されるグロー放電蒸着装置に於いて

導電層として有効な特性を有する $\alpha$ -Si系光導電層が形成される。 $\alpha$ -Si層の成長速度は、 $\alpha$ -Si層の特性と関係があり、 $\alpha$ -Si層の成長速度を速くするには通常の場合5~10 sec、 $\alpha$ -Si層の成長速度を遅くするには通常の場合10~30 secの範囲で調整する。

第4図は、スパッタリング法によって、本発明の電子写真感光体を製造するための装置の一つを示す模式的説明図である。

31は蒸着槽であって、内部には、 $\alpha$ -Si系光導電層を形成するための基板32が電気絶縁性の固定部材33に固定されて所定位置に設置されている。基板32の下方には、基板32を加熱するためのヒーター34が配置され、上方には、所定間隔を設けて基板32と対向する位置に多結晶又は単結晶シリコンターゲット35が配置されている。

基板32とシリコンターゲット35間には、高周波電源36によって、高周波が印加される様になっている。又、蒸着槽31には、ポンベ

54-86341(17)  
では、RP (radio <sup>frequency</sup> ~~frequency~~) コイルタイプグロー放電法が採用されているが、この他、RP二極タイプ、DO二極タイプ等のグロー放電法も本発明に於いて採用される。又、グロー放電のための電極は、蒸着槽10の外に設けても良いし又蒸着槽10の内に設けても良い。

本発明に於いて、有効とされるグロー放電を得るためには、電流密度を0.1~10 mA/cm<sup>2</sup>としたAO又はDO電流とするのが良く、又、充分なパワーを得るためには300~5000Vの電圧に調整されるのが良い。

形成される $\alpha$ -Si系光導電層の特性は成長時の基板温度に大きく依存するのでその制御は厳密に行うのが好ましい。本発明に於いては基板温度を通常は50~350℃、好適には100~200℃の範囲とすることによって、電子写真用光

37, 38が各々、流量調節バルブ39, 40、フローメータ41, 42、ニードルバルブ43, 44、バルブ45 ~~を介して接続されている~~を介して接続されており、ポンベ37, 38より必要時に蒸着槽31内にガスが導入される様になっている。

今、第4図の装置を用いて、基板32上に $\alpha$ -Si系光導電層を形成するには、先ず、蒸着槽31内の空気を矢印Bで示す様に、適当な排気装置を使用して排気して所定の真空度にする。次に、ヒーター34を点火して基板32を所定の温度まで加熱する。スパッタリング法によって $\alpha$ -Si系光導電層を形成する場合、この基板32の加熱温度は、通常50~350℃、好適には100~200℃とされる。この基板温度は、 $\alpha$ -Si層の成長速度、層の構造、 $\alpha$ -Si層の存在等を左右し、形成された $\alpha$ -Si層の物性を決定

する一要素であるので充分なる制御が必要である。又、基板温度は、 $\alpha$ -Si 層の形成時に、一定に保持しても良いし、又  $\alpha$ -Si 層の成長と共に上昇又は下降又は上下させても良い。例えば、 $\alpha$ -Si 層の形成初期に於いては、比較的低い温度  $T_1$  に基板温度を保ち、 $\alpha$ -Si 層がある程度成長したら  $T_1$  よりも高い温度  $T_2$  まで基板温度を上昇させながら  $\alpha$ -Si 層を形成し、 $\alpha$ -Si 層形成終期には再び  $T_2$  より低い温度  $T_3$  に基板温度を下げる等して、 $\alpha$ -Si 系光導電層を形成することが出来る。この様にすることによって、 $\alpha$ -Si 系光導電層の電気的・光学的性質を層厚方向に連続的に変化させることが出来る。

又、 $\alpha$ -Si は、その層成長速度が、他の、例えば、Se 等と比べて遅いので、形成する層厚が厚くなると層形成初期に形成された  $\alpha$ -Si (基

の流量は所望する物性の  $\alpha$ -Si 系光導電層が形成される様に適宜決定される。例えば、蒸着槽 31 内の Ar と  $H_2$  の混合ガスの圧力は真空度で、通常は  $10^{-3} \sim 10^{-1}$  torr、好適には  $5 \times 10^{-3} \sim 3 \times 10^{-3}$  torr とされる。Ar ガスは、He ガス等に代えることも出来る。

蒸着槽 31 内に、ポンプ 37, 38 より所定の真空度になるまで、Ar ガス及び  $H_2$  ガスが導入された後、高周波電源 36 により、所定の周波数及び電圧で、基板 32 と多結晶シリコンターゲット 35 間に高周波を印加して放電させ、生じた Ar イオンで多結晶シリコンターゲットの Si をスパッタリングし、基板 32 上に  $\alpha$ -Si 膜を形成する。

第 4 図の説明に於いては、高周波放電によるスパッタリング法であるが、別に直流放電に

基板に近い  $\alpha$ -Si) は、層形成終了迄の間に、層形成初期の特性を推移させる恐れが充分考えられるので、層の厚み方向に一様な性を有する  $\alpha$ -Si 層を形成するためには層形成開始から層形成終了時に亘って基板温度を上昇させ乍ら層形成するのが望ましい。

次に、基板 32 が所定の温度に加熱されたことを検知した後、メインバルブ 46、~~サブ~~バルブ 45、ニードルバルブ 43, 44 を全開する。次いでメインバルブ 46 を調節しながらポンプ 38 より、 $H_2$  ガスを蒸着槽 31 内に所定の真空度以下になるまで導入し、その真空度に保つ。

続いて、流量調節バルブ 39 を開いて、ポンプ 38 より Ar ガスを蒸着槽 31 内に所定の真空度以下になるまで導入し、その真空度に保つ。この場合の、 $H_2$  ガス及び Ar ガスの蒸着槽 31 内へ

よるスパッタリング法を採用しても良い。高周波印加によるスパッタリング法に於いては、その周波数は本発明の場合、通常  $0.2 \sim 30$  MHz、好適には  $5 \sim 20$  MHz とされ、又、放電電流密度は通常  $0.1 \sim 10$  A/cm<sup>2</sup>、好適には  $1 \sim 5$  A/cm<sup>2</sup> とされるのが望ましい。又、充分なパワーを得るためには  $300 \sim 5000$  V の電圧に調節されるのが良い。

スパッタリング法によって、本発明の電子写真感光体を製造する際の  $\alpha$ -Si 層の成長速度は、主に基板温度及び放電条件によって決定されるものであって、形成された層の物性を左右する大きな要因の一つである。本発明の目的を達成する為の  $\alpha$ -Si 層の成長速度は、通常の場合  $0.5 \sim 100$  Å/min、好適には  $1 \sim 50$  Å/min とされるのが望ましい。





証された。尚、クリーニング法としてはブレードクリーニングを採用し、ブレードはウレタンゴムで成型したものを使用した。

次に上記の電子写真感光体に就て、暗中で電源電圧6000Vで⊕コロナ放電を施し、次いで15 lux・secの光量で画像露光を行い、前記の⊖コロナ放電を施して画像出しをした時と同様の条件で画像出しを行つたところ、得られた転写紙上の画像の画質は⊖コロナ帯電の場合より低下していた。

この実験から、本実施例で得た電子写真感光体には帯電極性の依存性が認められた。

#### 実施例2

実施例1と同様な条件及び手順によつて、アルミニウム基板上に20μ厚のa-Si層を形成した後蒸着槽10外に取出し、a-Si層上にポリカ

51

1多のNaOHなる溶液を用いて表面処理を行い、充分水洗し乾燥させて表面を清浄化した厚さ1mm、大きさ10cm×10cmのアルミニウム基板を用意して、グロー放電蒸着槽10内の所定位置にある固定部材12の所定位置にヒーター13とは約10cm程度離して堅固に固定した。

次いで、メインバルブ29を全開して蒸着槽10内の空気を排気し、約 $5 \times 10^{-3}$  torrの真空度にした。その後ヒーター13を点火して、アルミニウム基板を均一に加熱して150℃に上昇させ、この温度に保つた。その後、補助バルブ28を全開し、引続いてポンベ16のニードルバルブ22、ポンベ17のニードルバルブ23を全開した後、流量調節バルブ<sup>25</sup>及び<sup>26</sup>を徐々に開いて、ポンベ16よりArガスを、ポンベ17よりSiH<sub>4</sub>ガスを蒸着槽10内に導入した。この時、メイン

52-750-

ードナイト樹脂を乾燥後の厚さが15μとなる様に塗布して、電気的絶縁層を形成して、電子写真感光体とした。この感光体の絶縁層表面に一次帯電として、電源電圧6000Vで⊕コロナ放電を0.2 sec間行つたところ、⊕2000Vに帯電した。次に、二次帯電として電源電圧5500Vで⊖コロナ放電を行うと同時に露光量15 lux・secで画像露光を行い、次いで感光体表面を一様に全面照射して静電像を形成した。この静電像をカスケード法によつて⊖に荷電されたトナーで現像し、転写紙上に転写定着したところ極めて良品質の画像が得られた。

#### 実施例3

実験例1と同様に、第3図に示す装置を用い、以下の様にして本発明の電子写真感光体を作成し、画像形成処理を施して画像出しを行つた。

52

バルブ29を調節して蒸着槽10内の真空度が約0.75 torrに保持される様にした。又、この場合、フローメータ19及び20を注視し乍ら、流量調節バルブ25及び26を調節して、SiH<sub>4</sub>ガスの流量がArガスの流量の10 vol %となる様にした。

次に、ポンベ18のニードルバルブ24を全開し、その後、流量調節バルブ27を徐々に開いて、その流量がSiH<sub>4</sub>ガスの流量の $5 \times 10^{-1}$  vol %となる様に制御し乍ら蒸着槽10内にB<sub>2</sub>H<sub>6</sub>ガスを導入した。この時もメインバルブ29を調節して蒸着槽10内の真空度を0.75 torrに保持した。

次いで、高周波電源14のスイッチをONにして、電圧15 kVに13.56 MHzの高周波を印加してグロー放電を起し、アルミニウム基板上にa-Si膜を形成した。この時のグロー放電電流は約3 mA/cmで電圧は1500Vであつた。又、この場

54

合の a-Si 層の成長速度は、約  $4 \text{ \AA}/\text{sec}$  にし、15 時間蒸着を行つて、アルミニウム基板上に  $20 \mu$  厚の a-Si 層を形成した。この様にして作成した電子写真感光体を、蒸着終了後、メインバルブ 29、流量調節バルブ 25、26、ニードルバルブ 22、23 を閉じ、代りにバルブ 30 を開いて蒸着層 10 内の真空を破り、外部に取り出した。この電子写真感光体に、暗中に於いて電源電圧  $\ominus 5500 \text{ V}$  で  $\ominus$  コロナ放電を a-Si 系光導電層表面に行い、次いで  $20 \text{ lux} \cdot \text{sec}$  の露光量で画像露光を行つて、静電像を形成し、該静電像をカスケード法により  $\oplus$  荷電されたトナーで現像して転写紙上に転写・定着したところ極めて鮮明な画像が得られた。

この様な画像形成処理を繰返し、前記電子写真感光体に施しこの電子写真感光体の耐久性に就て試験したところ、1 万枚目の転写紙上に得られた

55

#### 実施例 4

実施例 3 に於いて、 $\text{B}_2\text{H}_6$  ガスの流量を  $\text{SiH}_4$  ガスの流量の  $5 \times 10^{-3} \text{ vol\%}$  になる様に調整した他は、実施例 3 と同様にしてアルミニウム基板上に厚さ  $20 \mu$  の a-Si 系光導電層を形成して電子写真感光体とした。

この電子写真感光体に就て、実施例 3 と同様の条件及び手順で転写紙上に画像を形成したところ  $\oplus$  コロナ放電を行つて画像形成した方が  $\ominus$  コロナ放電を行つて画像形成したよりも、その画質が優れており、極めて鮮明であつた。

この結果より、本実施例で得られた電子写真感光体には、帯電極性の依存性が認められた。而し、その極性依存性は実施例 1 で得られた電子写真感光体とは逆であつた。

画像も極めて良質であつて、一枚目の転写紙上の画像と較べても何等差違はなく、この電子写真感光体が著しく耐久性に富んでいることが実証された。尚、クリーニング法としてはブレードクリーニングを採用し、ブレードはクレタゴムで成型したものを使用した。

次に、上記電子写真感光体に就て、暗中で、電源電圧  $6000 \text{ V}$  の  $\oplus$  コロナ放電を施し、次いで  $20 \text{ lux} \cdot \text{sec}$  の露光量で画像露光を行つて静電像を形成した。この静電像をカスケード法により  $\ominus$  荷電されたトナーを用いて現像し、次に転写紙上に転写・定着したところ、極めて鮮明な画像が得られた。

この結果と先の結果から本実施例で得られた電子写真感光体は、帯電極性に対する依存性がなく両極性感光体の特性を具備していることが判つた。

56

#### 実施例 5

実施例 4 と同様の条件及び手順によつて、アルミニウム基板上に  $20 \mu$  厚の a-Si 層を形成した後、蒸着層 10 外に取り出し、a-Si 層上にポリカーボネイト樹脂を乾燥後の厚さが  $15 \mu$  となる様に塗布して、電気的絶縁層を形成して、電子写真感光体を得た。この感光体の絶縁層表面に一次帯電として、電源電圧  $6000 \text{ V}$  で  $\ominus$  コロナ放電を  $0.2 \text{ sec}$  間行つたところ、 $\oplus 2000 \text{ V}$  に帯電した。次に、二次帯電として電源電圧  $5500 \text{ V}$  で  $\oplus$  コロナ放電を行うと同時に露光量  $15 \text{ lux} \cdot \text{sec}$  で画像露光を行い、次いで感光体表面を一様に全面照射して静電像を形成した。この静電像をカスケード法によつて  $\oplus$  に荷電されたトナーで現像し、転写紙上に転写定着したところ極めて良質の画像



スを蒸着槽10内に導入した。この時、メインバルブ29を調節して蒸着槽10内の真空度が約0.75 torrに保持される様にした。又、 $\text{SiH}_4$ ガスの流量がArガスの流量の10 vol%になる様に調整した。

次に、ポンプ18のニードルバルブ24を全開した後、フローメータ21を注視しながら流量調整バルブ27を徐々に開き、その流量が $\text{SiH}_4$ ガスの流量の10<sup>-3</sup> vol%になる様にして蒸着槽10内に $\text{SiH}_4$ ガスを導入した。

この時にも、メインバルブ29を調整して蒸着槽10内の真空度が約0.75 torrに保持される様にした。

続いて、高周波電源14のスイッチをONにして、電極15間に1356 MHzの高周波を印加してグロー放電を起し、シリンダー基板上にa-Si<sub>63</sub>

感光体に施すこの電子写真感光体の耐久性に就て試験したところ、1万枚目の転写紙上に得られた画像も極めて良質であつて、一枚目の転写紙上の画像と較べても何等差違はなく、この電子写真感光体が若しく耐久性に富んでいることが実証された。尚、クリーニング法としてはブレードクリーニングを採用し、ブレードはウレタンゴムで成型したものを使用した。

次に上記の電子写真感光体に就て、暗中で電源電圧6000Vで⊕コロナ放電を施し、次いで20 lux・secの光量で画像露光を行い、前記の⊖コロナ放電を施して画像出しをした時と同様の条件で画像出しを行つたところ、得られた転写紙上の露光の画像は⊖コロナ帯電の場合より低下していた。

層を形成した。この時のグロー放電量は約5

mA/cm<sup>2</sup>で電圧は1500Vであつた。又、この場合のa-Si層の成長速度は、約2.5 Å/secに<sup>sec</sup>し、25時間蒸着を行つて、シリンダー基板上に20μmのa-Si層を形成した。この様にして作成した電子写真感光体を、蒸着終了後、メインバルブ29、流量調整バルブ25、26、ニードルバルブ22、23を閉じ、代りにバルブ30を開いて蒸着槽10内の真空を吸り、外部に取り出した。この電子写真感光体に、暗中に於いて電源電圧⊖5500Vで⊖コロナ放電をa-Si系光導電層表面に行い、次いで20 lux・secの露光量で画像露光を行つて、静電像を形成し、該静電像をカスケード法により⊕帯電されたトナーで現像して転写紙上に転写・定着したところ極めて鮮明な画像が得られた。

この様な画像形成処理を繰返し、前記電子写真

64

には帯電極性の依存性が認められた。

#### 実施例10

実施例3に於いて $\text{SiH}_4$ ガスの流量を $\text{SiH}_4$ ガスの流量に対して種々変化させて、形成されるa-Si層中にドーピングされるBの量を下記の第4表に示す様に種々の値に制御した以外は、実施例3と同様の条件及び試料No④～⑥で示される電子写真感光体を作成した。

これ等を使用して実施例3と同様の画像形成条件によつて転写紙上に画像形成を行つたところ第4表に示す如きの結果を得た。これ等の結果からも明白に判る様に、実用的にも供される電子写真感光体としてはa-Si層中にBが10<sup>-6</sup>～10<sup>-3</sup> atomic%の範囲の量でドーピングされることが望ましい。

表 4

試料名	①	②	③	④	⑤
Bのドーピング量 (atomic%)	$10^{-4}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-1}$	1
転写像の画質	○	○	○	○	×

○：優      ○：良      ×：不可

#### 実施例 1

第 4 図に示す装置を用い、以下の様にして本発明の電子写真感光体を作成し、画像形成処理を行って画像出しを行つた。

1 多量の NaOH なる溶液を用いて表面処理を行い、充分水洗し乾燥させて表面を清浄化した厚さ 1 mm、大きさ 10 cm × 10 cm のアルミニウム板上に予め約 1000 Å 厚に Mo を蒸着した基板を用意して蒸着槽 31 内の所定位置にある固定部材 33 の所定位置にヒーター 34 とは約 10 cm 程度離して堅固に固定した。

67

その後、高周波電源 36 のスイッチを ON にして、アルミニウム基板と多結晶シリコンターゲット間に 1356 MHz、1 KV の高周波を加えて放電を起させ、アルミニウム基板上に a-Si 層の形成を開始した。この時の a-Si 層の成長速度は約 2 Å/sec に制御し、50 時間連続的に行つた。

その結果形成された a-Si 層の厚さは 20 μm であつた。

この様にして作成した本発明の電子写真感光体に対して暗中で電源電圧 5500 V でコロナ放電を行い、次いで 15 lux·sec の光量で画像露光を行つて静電像を形成した。この静電像をカスケード法により⑤に荷電されたトナーを用いて現像を行い、次いで転写紙上に転写定着を行つたところ、転写紙上に鮮明な画像が得られた。

特開昭 54-8634 (1979)

又、純度 5 n. n. の多結晶シリコンターゲット 35 からは約 8.5 cm 離れた。次いで、蒸着槽 31 内の空気を排気し、約  $1 \times 10^{-6}$  torr の真空度にした。その後ヒーター 34 を点火して基板を均一に加熱して 150 °C に上昇させ、この温度に保つた。その後バルブ 45 を全開し、引続いてポンプ 38 のニードルバルブ 44 を全開した後、流量調節バルブ 40 を徐々に開いてメインバルブ 46 で調節しながらポンプ 38 より H<sub>2</sub> ガスを、蒸着槽 31 内の真空度が  $5.5 \times 10^{-6}$  torr になる様にして蒸着槽 31 内に導入した。

次いで、ニードルバルブ 43 を全開した後、流量調節バルブ 39 をフローメータ 41 を注視しながら徐々に開き蒸着槽 31 内の真空度が  $5 \times 10^{-3}$  torr になる様にして Ar ガスを蒸着槽 31 内に導入した。

68

#### 実施例 2

実施例 1 に於いて H<sub>2</sub> ガスの流量を Ar ガスの流量に対して種々変化させて、形成される a-Si 層中にドーピングされる H の量を下記の表 5 に示す様に種々の値に制御した以外は、実施例 1 と同様の条件及び試料①～⑤で示される電子写真感光体を作成した。

これ等を使用して実施例 1 と同様の画像形成条件によつて転写紙上に画像形成を行つたところ、表 5 に示す如きの結果を得た。これ等の結果からも明白に判る様に、実用的にも供される電子写真感光体としては a-Si 層中に H が 10 ~ 40 atomic % の範囲の量でドーピングされること望ましい。

光体に対して、暗中に於いて電圧電圧6000V

で①コロナ放電を行い、次いで20 lux・secの露光量で画像露光を行つて静電を形成し、該静電像を、インパラフィン系炭化水素溶剤に荷電性トナーを分散させた液体現像剤を使用して現像して、転写紙上に転写定着した。この様にして得られた転写紙上の画像は、極めて解像度が高く鮮明であつて、高品質であつた。

更に上記電子写真感光体の耐溶剤性(耐液現性)を試験する為に上記の画像形成プロセスを繰返し、先の転写紙上の画像と1万枚目の転写紙上の画像とを比較したところ、差違は全く見られず本発明の電子写真感光体が耐溶剤性に長けているのが実証された。尚感光体のクリーニング法としては、ブレードクリーニング法を適用し、ウレタングムを成型したブレードを使用した。

72

第5表

試料名		①	②	③	④	⑤	⑥
Hのドーピング量	5	10	15	25	30	40	50
転写像の画質	×	○	○	○	○	○	×

○：優 ○：良 △：実用上使用し得る ×：不可

## 実施例21

実施例1、3及び4で作成した電子写真感光体を、各々、温度40℃、湿度90RH%の高温多湿雰囲気中に放置した。95時間経過後、温度23℃、湿度50RH%の雰囲気中に取り出してすぐに、各々の感光体に対して各々の実施例で行つた条件及び手順で転写紙上に画像形成を行つたところ、鮮明で良品質の画像が得られた。この結果から本発明の電子写真感光体が耐湿性の点に於いても極めて優れていることが実証された。

## 実施例22

実施例1と全く同様にして作成した電子写真感光

71

## 4. 図面の簡単な説明

第1図及び第2図は、本発明の電子写真感光体の好適な実施態様の一例を示す模式的構成断面図、第3図及び第4図は本発明の電子写真感光体を製造する為の装置の一例を示す模式的説明図である。

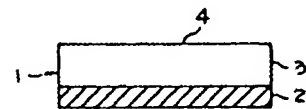
1, 5…電子写真感光体, 2, 6…支持体,  
3, 7…光導電層, 8…表面被覆層, 4, 9…自由表面, 10, 31…蒸着槽, 14, 36…高周波電源

出願人 キヤノン株式会社

代理人 (6987) 弁理士 丸島 徹



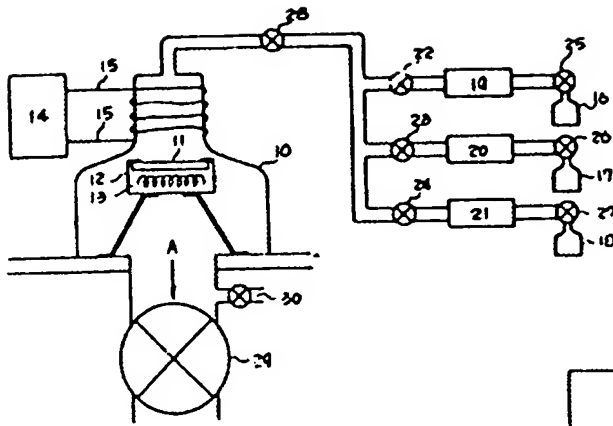
第1図



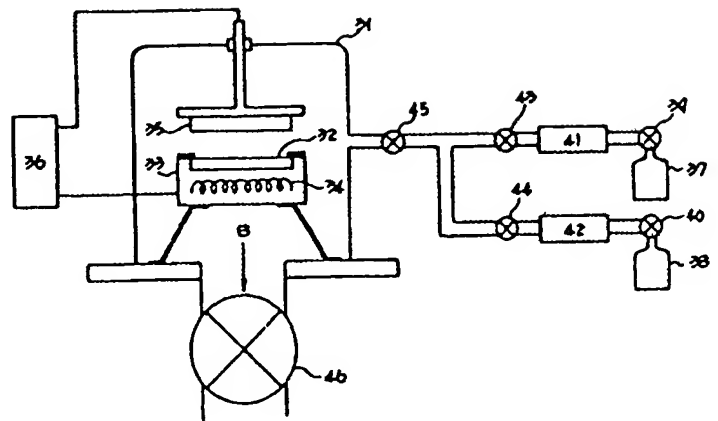
第2図



第 3 図



第 4 図



手続補正書 (自 発)

昭和53年5月15日

特許庁長官 熊谷 吾 二

1. 事件の表示

昭和52年 特許第 154029 号

2. 発明の名称

電子写真感光体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都大田区下丸子3-30-2

名 称 (100) キヤノン株式会社

代表者 賀 本 三 郎

4. 代理人

場 所 同146 東京都大田区下丸子3-30-2

キヤノン株式会社内 (電話 758-2111)

氏 名 (6987) 弁護士 丸 島 徹

5. 補正の対象

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

(2) 図面

6. 補正の内容

(1) 下表に示す通りに訂正又は補正する。

訂正又は補正箇所	誤	正
1 第10頁第3行	Soの値	So米
2 第24頁第4行	は/及び	は/及び
3 " 第12行	電子写真	作成した電子写真
4 第29頁第11行	1/4n	1/4√n
5 " " 第12行	1/4n	1/4√n
6 " 第12行	1/4n	1/4√n
7 第30頁第2行	25~60	50~100
8 第31頁第16行	明細の	明細の
9 第34頁第4行	表面被覆層は	表面被覆層は
10 " 第10行	グロー放電法	キャパシタンスイブグロー放電法
11 第35頁第3行	電圧15	電圧15,15'



訂正又は補正箇所	誤	正
12 " 第 4 行	制気管 15	制気管 15, 15'
13 " 第 12 行	3 4 は	3 4 は
14 " 第 13 行	流量調節バルブ	バルブ
15 第 36 頁第 11 行	蒸気槽 10 内へ	蒸気槽 10 内へ所定位置へ
16 " 第 13 行	で行う	で真空を破ることなく行う
17 第 37 頁第 8 行	ニードルバルブ 2 3	バルブ 2 3
18 " 第 9 行	ニードルバルブ 2 3	バルブ 2 6
19 " 第 11 行	原料用	原料ガス用
20 " 第 15 行	原料用	原料ガス用
21 第 38 頁第 2 行	ブ 25, 26	ブ 22, 23
22 " 第 4 行	SiH <sub>4</sub> ガス	SiH <sub>4</sub> ガス等の a-Si 形成用の原料ガス
23 " 第 5 行	SiH <sub>4</sub>	制気原料
24 " 第 8 行	Ar ガスと SiH <sub>4</sub> ガスを	Ar ガスを SiH <sub>4</sub> ガス等の a-Si 形成用の原料ガスに混合して
25 " 第 8 行	SiH <sub>4</sub>	制気原料
26 " 第 9 行	又、Ar	尚、Ar
27 " 第 16 行	電極 15	電極 15, 15'

3

訂正又は補正箇所	誤	正
28 第 39 頁第 8 行	バルブ 1 8	バルブ 2 4
29 第 40 頁第 1 行	コイルタイプ	キャパシタンスタイプ
30 " 第 8 行	二重タイプ	インダクタンスタイプ
31 第 42 頁第 1 行	流量調節バルブ	バルブ
32 " 第 2 行	ニードルバルブ	流量調節バルブ
33 " 第 3 行	バルブ 4 5	補助バルブ 4 5
34 第 44 頁第 8 行	6 8, 6	6 8, 補助バ
35 " 第 9 行	ニードルバルブ 43, 44	バルブ 39, 40
36 " 第 10 行	メインバルブ 4 6	メインバルブ 4 6 及び流量調節バルブ 4 6
37 " 第 13 行	バルブ 3 9	バルブ 4 8
38 " 第 14 行	ベ 3 8 より	ベ 3 7 より
39 第 45 頁第 18 行	a-Si 膜を	a-Si 層を
40 第 47 頁第 7 行	a-Si 膜	a-Si 層
41 第 49 頁第 1 行	ニードルバルブ 23	バルブ 2 6
42 " 第 2 行	バルブ 25 及び 26	バルブ 22 及び 23
43 " 第 3 行	電極 1 5	電極 15, 15'
44 " 第 16 行	流量調節バルブ 25, 26	バルブ 25, 26

4

訂正又は補正箇所	誤	正
45 第 50 頁第 1 行	ニードルバルブ 2 2	バルブ 22,
46 第 53 頁第 12 行	<del>ニードル</del> バルブ 22, バルブ 25,	バルブ 22, 25,
47 " 第 13 行	<del>ニードル</del> バルブ 23, バルブ 2 6	バルブ 2 6
48 " 第 14 行	バルブ 25 及び 26	バルブ 22 及び 23
49 第 54 頁第 6 行	バルブ 25 及び 26	バルブ 22 及び 23
50 " 第 8 行	ニードルバルブ 2 4	バルブ 2 7
51 " 第 7 行	流量調節バルブ 2 7	流量調節バルブ 2 4
52 " 第 13 行	電極 1 5	電極 15, 15'
53 第 55 頁第 5 行	バルブ 25, 26, ニードルバルブ 22,	バルブ 22, 23, 24, バルブ 25,
54 " 第 8 行	2 8 を閉じ	26, 27 を閉じ
55 第 62 頁第 18 行	ニードルバルブ 2 2	バルブ 2 3
56 " 第 14 行	ニードルバルブ 2 3	バルブ 2 6
57 " 第 13 行	バルブ 10 及び 17	バルブ 22 及び 23
58 第 63 頁第 6 行	ニードルバルブ 2 4	バルブ 2 7
59 " 第 8 行	バルブ 2 7	バルブ 2 4
60 " 第 13 行	電極 1 5	電極 15, 15'
61 第 64 頁第 7 行	バルブ 25, 26, ニードルバルブ 22,	バルブ 22, 23, 24, バルブ 25

訂正又は補正箇所	誤	正
62 第 64 頁第 8 行	2 8 を閉じ	26, 27 を閉じ
63 第 68 頁第 6 行	の後バルブ	の後補助バルブ
64 " 第 1 行	ニードルバルブ 4 4	バルブ 4 0
65 " 第 8 行	バルブ 4 0 を	バルブ 4 4 を
66 " 第 12 行	ニードルバルブ 4 3	バルブ 3 0
67 " 第 13 行	バルブ 3 9	バルブ 4 3

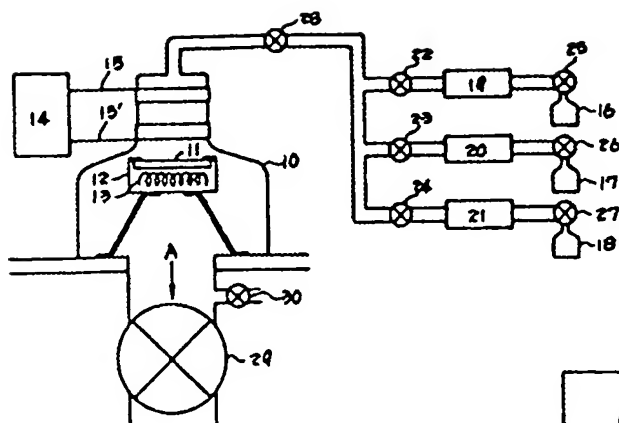
(2) 第 8 図を別紙の通りに訂正する。

## 7. 添付書類の目録

第 3 図及び第 4 図を記載した図面

1 通

第 3 図



第 4 図

